

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-281685

(43)Date of publication of application : 12.12.1991

(51)Int.Cl.

C09K 3/00

C08F220/30

C08L 33/10

C08L101/00

(21)Application number : 02-083268

(71)Applicant : IPPOSHA OIL IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1990

(72)Inventor : KASHIWA KAZUTO  
ENDOU MICHIIHARA  
TANIYAMA HIROYUKI  
YAMANO TAKAYUKI  
KUMAGAI SHINICHI

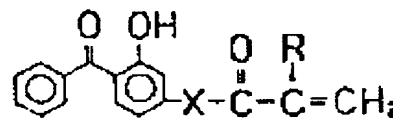
BEST AVAILABLE COPY

## (54) ULTRAVIOLET ABSORBER FOR PLASTIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title ultraviolet absorber improved in long-term light stability by copolymerizing methyl methacrylate with a specified benzophenone compound.

CONSTITUTION: Methyl methacrylate is copolymerized with 20-80wt.% benzophenone compound of the formula [wherein R is H or methyl; X is O, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>] in a solvent in the presence of a polymerization initiator and, if necessary, a chain transfer agent to give the title ultraviolet absorber comprising a copolymer having a weight-average molecular weight of 1,000 to 100,000. 0.01-40wt.% of this ultraviolet absorber is incorporated into plastics such as polyolefin, chlorinated resin, and thermoplastic resin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-281685

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 09 K 3/00  
C 08 F 220/30  
C 08 L 33/10

識別記号

1 0 4  
M M L  
L J A

庁内整理番号

9049-4H  
7242-4J  
8016-4J※

⑬ 公開 平成3年(1991)12月12日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑭ 発明の名称 プラスチック用紫外線吸収剤

⑮ 特 願 平2-83268

⑯ 出 願 平2(1990)3月30日

⑰ 発 明 者 柏 井 一 人 兵庫県小野市小田町1516番地の1 一方社油脂工業株式会  
社内

⑱ 発 明 者 遠 藤 通 平 兵庫県小野市小田町1516番地の1 一方社油脂工業株式会  
社内

⑲ 発 明 者 谷 山 弘 幸 兵庫県小野市小田町1516番地の1 一方社油脂工業株式会  
社内

⑳ 出 願 人 一方社油脂工業株式会 兵庫県小野市小田町1516番地の1  
社

㉑ 代 理 人 弁理士 永田 久喜  
最終頁に続く

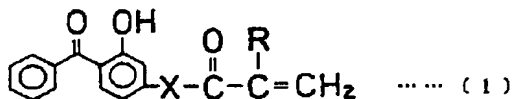
## 明 細 書

## 1 発明の名称

プラスチック用紫外線吸収剤

## 2 特許請求の範囲

1. 主としてメタクリル酸メチルと一般式(1)  
で示されるベンゾフェノン系化合物との共  
重合体であって、該ベンゾフェノン系化合物  
を20~80重量%含有することを特徴とするプ  
ラスチック用紫外線吸収剤。



(ここで、Rは水素又はメチル基を示し、X  
は酸素、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>O-  
を示す)

2. 用いるプラスチックが、ポリエチレン、ポ  
リプロピレン等のポリオレフィン類である特

許請求の範囲第1項記載のプラスチック用紫  
外線吸収剤。

3. 用いるプラスチックが、ポリ塩化ビニル、  
塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-  
アクリル酸誘導体樹脂、ポリ塩化ビニリデン  
等の塩素含有樹脂である特許請求の範囲第1  
項記載のプラスチック用紫外線吸収剤。

4. 用いるプラスチックが、ポリスチレン、A  
B S樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹  
脂である特許請求の範囲第1項記載のプ  
ラスチック用紫外線吸収剤。

## 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、少なくとも分子内に2重結合を有す  
る2-ヒドロキシベンゾフェノン類と、メタクリ  
ル酸メチルの共重合体を高分子型紫外線吸収剤と  
して、従来低分子紫外線吸収剤では相溶性、耐熱  
性の点で問題のあった樹脂の光安定化に応用する  
ものである。

## 〔従来の技術〕

屋外で使用される樹脂成形物等は、日常太陽光に曝露され、屋内においては蛍光灯の光に曝露される。これら太陽光や蛍光灯の光には 200～400 nm の樹脂にとって有害な紫外線が存在するが、この紫外線はポリマー鎖中の官能基や残存する重合触媒を励起させ、その結果光分解反応が起こり樹脂を劣化させたり、樹脂に添加されている染料が褪色したりする。

このような有害領域の光から樹脂、染料等を保護するために、通常紫外線吸収剤が添加される。紫外線吸収剤は、有害領域の光の全て、あるいはその大部分を吸収し、そのエネルギーを無放射遷移等の無害なエネルギーに変換して放出することにより、光分解反応から樹脂を保護し、また染料等の褪色を防ぐ。

紫外線吸収剤は、その目的のために樹脂の成形時に揮発、または分解したり、製品となった後に樹脂表面に滲出して飛散したりしてはならない。また、有機溶剤や水によって抽出されてはならない。

分子量が 200～400 程度の低分子化合物であるため樹脂との相溶性が悪く、また耐熱性に欠けていたため、経日的に樹脂表面に滲出して飛散したり、有機溶剤や水に抽出されたり、あるいは成形時に揮発や分解が起こったりし、樹脂成形物に長期光安定性を与えることができなかった。また成形時の分解は、その残渣が鋳型等に残って樹脂成形物表面の汚染にも繋がっていた。特に塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有樹脂は、光安定化させるために他の樹脂に比べて多量の紫外線吸収剤が必要とされているが、これらハロゲン含有樹脂と従来の紫外線吸収剤との相溶性は悪かった。また、アクリル酸誘導体-塩化ビニル樹脂等は塗料バインダーや汎用アクリル繊維として広く用いられているが、特にアクリル繊維の場合湿式紡糸であるため、従来の紫外線吸収剤は紡糸時に溶剤に抽出されるという問題があった。さらに、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリカーボネートのように高温で成形される樹脂は従来の紫外線吸収剤では相溶性不良もさることながら耐熱性に問題があ

い。これらは、紫外線吸収剤の耐熱性、あるいは樹脂との相溶性に大きく依存している。さらに紫外線吸収剤は、その効果を充分発揮するためには樹脂中に拡散しなければならず、この点についても樹脂との相溶性が大きな問題となってくる。また樹脂の透明性についても相溶性が大きく影響する。ところで従来の紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンといった2-ヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヒ-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-、5'-ジヒ-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールといった2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール類が広く用いられている。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これら従来の紫外線吸収剤は分

り成形時の揮発による紫外線吸収剤の初期濃度の低下や、分解によって生成した残渣による成形品表面の汚染という問題がある。

一方で、上記した従来の紫外線吸収剤の欠点を改善すべく、分子量が 400～1000 程度の比較的高分子量の紫外線吸収剤が提案されており、例えば、特公昭54-041038号、特公昭56-005279号、特開昭56-145967号、特公昭57-014395号、特公昭57-036952号、特開昭60-124635号、ヨーロッパ特許出願番号180993号等がある。

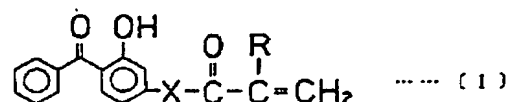
しかしながらこれらは、従来の低分子紫外線吸収剤に長鎖アルキル基や置換芳香環を導入したり低分子紫外線吸収剤を二重化したりしたものであり、従来のものに比べて相溶性、耐熱性において若干の改善が見られるものの充分ではなかった。特に樹脂との相溶性については紫外線吸収骨格に依存しており、上記高分子量紫外線吸収剤ではまだ紫外線吸収骨格の影響による相溶性の悪さから経日的な樹脂からの滲出はまめがれ得ず、従って最近とりわけ強く要求されている長期的光安定性

を付与することはできていない。

〔課題を解決するための手段〕

そこで本発明者らは、鋭意研究した結果、相溶性、耐熱性の優れた2-ヒドロキシベンゾフェノン含有する紫外線吸収剤を開発した。即ち本発明は、分子内に二重結合を有する2-ヒドロキシベンゾフェノン類（以下2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーと称す）とメタクリル酸メチルとの紫外線吸収性共重合物をポリマー性紫外線吸収剤として、公知の紫外線吸収剤では特に問題のあったポリオレフィン、塩素含有樹脂、及びポリスチレン、ABS樹脂、ポリカーボネートへ提供することを目的とする。

本発明の2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーは、一般式〔1〕で示される化合物であり、



を樹脂に添加すると、その樹脂の機械的強度を低下させる原因にもつながる。

また、アクリル酸誘導体（メタクリレート類）以外の不飽和モノマー、例えばエチレン、塩化ビニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等との共重合は、重合条件や共重合性の点で問題がある。エチレンと前出一般式〔1〕で示される2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーとは気-液の反応であり特殊な重合条件を必要とする。また、スチレンや $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族モノマーと前出一般式〔1〕で示される2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーとは共重合性が低いので歩留まりが悪く、従ってコスト的に問題がある。

前出一般式〔1〕で示される2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーの単独重合体は、樹脂との相溶性において極めて不利である。上述したように樹脂との相溶性は紫外線吸収骨格に依存するので、これらの単独重合体は相溶性に関して低分子紫外線吸収剤を添加しているのと変わらない。従って、2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマ

（ここで、Rは水素又はメチル基を示し、Xは酸基、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$ を示す）

例えば次に示す化合物が挙げられる。2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリルオキシ)エトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシ)プロポキシベンゾフェノン等である。

本発明の紫外線吸収剤（共重合体）を構成するもう一方のモノマーはメタクリル酸メチルに限られる。例えばこれが炭素数2以上のエステル基を有するアクリル酸誘導体（メタクリレート類）との共重合体であるならば、光安定化しようとする樹脂との相溶性が悪く、相分離を起こすことによってくもりを生じる。また、アクリル酸誘導体（メタクリレート類）のエステル基が長鎖になるほどそれらの重合体に柔らかさが付与されてくるのは周知の事実であり、従ってこれら長鎖アクリル酸誘導体（メタクリレート類）と本発明の2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーとの共重合体

の単独重合体は、耐熱性、耐揮発性、耐溶剤抽出性の点では改善されるけれども、相溶性が悪いために樹脂中で相分離を起こし、くもりの原因となる。

以上の点を考慮して本発明者らは、本発明の2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーとメタクリル酸メチルとの共重合体が耐熱性、耐溶出性、耐溶剤抽出性、種々の樹脂との相溶性、に優れ、なおかつ添加した後の樹脂成形物の物性に悪影響を及ぼさないことを見出した。

前出一般式〔1〕で示される2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーとメタクリル酸メチルとは、共重合性も良く、従ってこれらは溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の一般的な方法で容易に共重合でき、しかも歩留まりが極めて良い。前出一般式〔1〕で示される2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーは、そのメタクリル酸メチルとの共重合体成分中20~80重量%含有される。前出一般式〔1〕で示される2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーが80重量%よりも多く存在する共

重合体は、2-ヒドロキシベンゾフェノン骨格の性質が強くなり、従って樹脂との相溶性の低下を来し、くもりを生じる。

また本発明の2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーとメタクリル酸メチルとの共重合体は、重量平均分子量で1000~100000のものが特に好ましい。この範囲より低くても高くても相溶性の低下を招く。本共重合体の合成を特に好適とするのは溶液重合である。この場合の重合は、通常トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤の単一あるいはこれらの混合溶液を用いて40~その溶剤の沸点温度の範囲で行なわれる。また、重合開始剤としては過酸化ベンゾイル等の過酸化化合物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物の中から選ばれ、さらに必要に応じてラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を用いて分子量を調節する。

得られた本発明の2-ヒドロキシベンゾフェノ

ン系モノマー/メタクリル酸メチル共重合体は、0.01~40重量%の割合で光安定化しようとする樹脂に添加される。0.01重量%以下では目標とする光安定性を得ることはできず、また40重量%より多いと樹脂の物性が異質なものとなる。

また、本発明共重合物は、メタクリル酸メチルと上記ベンゾフェノン系化合物のみの共重合物である必要はなく、物性が変わらない程度であれば他のモノマーも共重合してもよい。例えば、数%以下なら問題ない場合が多い。

本発明の2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマー/メタクリル酸メチル共重合体を添加する樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-アクリレート樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ABS樹脂がある。

これらの樹脂においては、耐熱性、耐溶出性、耐溶剤抽出性、透明性等の点から公知の紫外線吸収剤では十分長期的光安定性を付与できていない

のが現状であった。本発明の2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマー/メタクリル酸メチル共重合体は、メタクリル酸メチル残基が存在することによってこれら樹脂との相溶性が改善され、これら樹脂の基本物性を損なうことなく長期的光安定性を付与することができる。また、相溶性のみならず耐熱性もあるため、高温成形する樹脂や比較的高温にさらされるような所で使用される樹脂にも応用が可能である。さらに、前述したように湿式紡糸されるようなアクリル繊維への応用にも道を拓くものである。

本発明の2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマー/メタクリル酸メチル共重合体は、必要に応じて他の添加剤、例えば、他の光安定剤、酸化防止剤、可塑剤、顔料、染料等と共に使用することができる。

#### [実施例]

以下に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで

は、実施例は本発明共重合体の種々の製造例、参考例は本発明に含まれない重合体の例、比較例は従来の紫外線吸収剤を示し、試験例は本発明の実施例の性能を調べるための実験であり、比較試験例は本発明以外の例の性能試験を示す。

#### 実施例1 (2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシベンゾフェノンとメタクリル酸メチルとの共重合)

ジムロート、滴下ロート、温度計、窒素導入管、攪拌装置を備えた1ℓセパラブルフラスコに、2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシベンゾフェノン 111.5g、メタクリル酸メチル 445g、ラウリルメルカプタン 0.40g、酢酸エチル 560gを加え、窒素導入管から窒素を吹き込みながら50℃まで昇温する。その後少量の酢酸エチルに溶かしたアゾビスイソブチロニトリル(以下「AIBN」と略す) 1.66gを20分で滴下し、滴下終了後さらに70℃まで昇温し、窒素雰囲気下に8時間反応を行なう。なお、攪拌速度は100rpmとした。反

応終了後室温まで放冷し、内容物を10倍容量のメタノール中に投じて共重合物を沈澱させた。この沈澱物を吸引濾過により濾取し、少量のメタノールで洗浄後乾燥した。

得られた共重合体の性状を表-1に示す。

**実施例2** (2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリルオキシ)エトキシベンゾフェノンとメタクリル酸メチルとの共重合)

2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリルオキシ)エトキシベンゾフェノン 167g、メタクリル酸メチル 388g、AIBN 1.60g、ラウリルメルカプタン 0.65g、酢酸エチル 560gを用い、実施例1と同様の操作を行なって共重合体を淡黄色粉末として得た。

得られた共重合体の性状を表-1に示す。

**実施例3** (2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリルオキシ)エトキシベンゾフェノンとメタクリル酸メチルとの共重合(その2))

ルオキシ)エトキシベンゾフェノンの単独重合)

2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリルオキシ)エトキシベンゾフェノン 557g、AIBN 1.67g、ラウリルメルカプタン 5.0g、酢酸エチル 560gを用いて実施例1と同様の操作を行ない、2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリルオキシ)エトキシベンゾフェノン単独重合物を得た。

得られた重合物の性状を表1に示す。

**参考例2** (2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリルオキシ)エトキシベンゾフェノンとメタクリル酸メチルとの共重合(その3))

2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリルオキシ)エトキシベンゾフェノン 426g、メタクリル酸メチル 130g、AIBN 0.56g、酢酸エチル 560gを用いて実施例1と同様の操作を行ない、共重合物を淡黄色粉末として得た。

得られた重合物の性状を表1に示す。

**参考例3** (2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキ

2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリルオキシ)エトキシベンゾフェノン 277g、メタクリル酸メチル 277g、AIBN 1.53g、ラウリルメルカプタン 0.65g、酢酸エチル 560gを用い、実施例1と同様の操作を行なって共重合体を淡黄色粉末として得た。

得られた共重合体の性状を表-1に示す。

**実施例4** (2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシ-2-メタクリルオキシ)プロポキシベンゾフェノンとメタクリル酸メチルとの共重合)

2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシ-2-メタクリルオキシ)プロポキシベンゾフェノン 390g、メタクリル酸メチル 167g、AIBN 1.65g、ラウリルメルカプタン 0.7g、酢酸エチル 560gを用い、実施例1と同様の操作を行なって共重合体を淡黄色粉末として得た。

得られた共重合体の性状を表-1に示す。

**参考例1** (2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリ

シベンゾフェノンとメタクリル酸n-ブチルとの共重合)

2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシベンゾフェノン 167g、メタクリル酸n-ブチル 388g、AIBN 1.66g、ラウリルメルカプタン 0.65g、酢酸エチル 560gを用い、実施例1と同様の操作を行なって共重合物を薄黄色粉末として得た。

得られた重合物の性状を表1に示す。

#### 比較例1

従来のベンゾフェノン系紫外線吸収剤でよく知られている2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンの沸点を熱重量分析により測定した。結果を表1に示す。

#### 比較例2

従来のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤でよく用いられている2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールの沸点を熱重量分析により測定した。結果を表1に示す。

以上のことから、本発明の2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマー/メタクリル酸メチル共重合体は、従来の低分子紫外線吸収剤よりも耐熱性があり、また、他の不飽和性モノマーとの共重合よりも収率が良いためコストパフォーマンスに優れている。

#### 試験例1

実施例1～4で得られた共重合体をポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネートに熔融混合し、圧縮または射出成形により2mm厚のシートを作製した。これを1ヶ月間冷暗所に放置し、その後の透明性を見た。成形条件及び結果を表2に示す。

#### 比較試験例1

参考例1～3で得られた単重合体、及び共重合体をポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネートに熔融混合し、圧縮または射出成形により2mm厚のシートを作製した。これを1ヶ月間冷

10時間ソックスレー抽出した。抽出後、抽出液を濃縮して残渣をHPLC分析し、低分子量の化合物が抽出されるかどうか確認した。結果を表3に示す。

なお、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレンの試験片の成形条件は実施例4のそれぞれの樹脂の成形条件に準じるが、その他の樹脂については以下の通りである。

ポリプロピレン：200℃で熔融混合後、成形温度160℃、圧力600kg/cm<sup>2</sup>、金型温度60℃にて射出成形

ポリ塩化ビニリデン：実施例4、ポリ塩化ビニルシートの作製条件に同じ

A B S樹脂：実施例4、ポリスチレンシートの作製条件に同じ

#### 比較試験例2

ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンに2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールを樹脂に対して

暗所に放置し、その後の透明性を見た。成形条件及び結果を表2に示す。

以上の結果から本発明の共重合体に用いられる2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーの単重合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーとメタクリル酸メチル以外のアクリル酸誘導体との共重合物、あるいは2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマー/メタクリル酸メチル共重合体でも分子量の高いものは、種々の樹脂との相溶性に欠けるため透明性が損なわれ、特に透明性が重視されるような用途向けの樹脂への応用は不向きである。

#### 試験例2

ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリスチレン、A B S樹脂に、実施例2で得られた共重合体を樹脂に対してそれぞれ1.5重量%添加し、2mm厚のシートに成形したもののうちの5gをメタノールで

それぞれ0.5重量%で熔融混合し、2mm厚のシートに成形したもののうちの5gを試験例2と同様にソックスレー抽出した。結果を表3に示す。なお試験片の作製条件は、試験例1及び試験例2のそれぞれの樹脂の試験片の作製条件に準じる。

#### 試験例3

実施例2で得られた共重合体を、試験例2に従ってポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリスチレン、A B S樹脂に熔融混合し、2mm厚のシートに成形したものを、サンシャインウェザーメーターにて曝露試験に供し、それぞれの外観の変化を見た。耐候試験条件は以下の通り。

使用機種：サンシャインウェザーメーターWEL-SUN-DC(H) (スガ試験機製)

光源：カーボンアーク、連続照射

スプレーサイクル：18分/120分

温度：ブラックパネル83℃

湿度：70%RH



なお、ポリプロピレンについてはクラックの発生、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンについては黒変化を目視により確認し、ポリカーボネート、ポリスチレン、ABS樹脂については測色色差計（日本電色工業製Z-1001 DP型）で樹脂表面の色差を測定した。

ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンの試験結果を表4に、ポリカーボネート、ポリスチレン、ABS樹脂の試験結果を第1図乃至第3図にそれぞれ示す。

### 比較試験例3

ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ABS樹脂に2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル)ベンゾトリアゾールをそれぞれ樹脂に対して0.5重量%添加し、試験例1、2のそれぞれの樹脂シートの成形条件に従って2mm厚のシートに成形し、それぞれの樹脂試験片を得た。これらを試験例3と同様に耐候試験した。

の上記組成ポリ塩化ビニルシートから試験片を作製し、同様に引張り試験に供した。結果を第4図に示す。

### 試験例5

ポリカーボネート100部に対して、実施例2で得られた共重合体、参考例3で得られた共重合体をそれぞれ11部、25部添加したものについて、JIS K-6719に従って試験片を作製し、引張り試験を行なった。結果を第5図に示す。

以上の結果から、2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマー/メタクリル酸メチル共重合体は、光安定化しようとする樹脂、あるいは樹脂組成物の初期機械的強度を低下させないことがわかる。

### 4 図面の簡単な説明

第1図乃至第5図は、試験結果を示すグラフである。

結果を、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンについては表4に、ポリカーボネート、ポリスチレン、ABS樹脂については第1図乃至第3図に示す。

以上の結果のように、本発明の共重合体は、樹脂から溶出、飛散することなく、また成形時の揮発もなく樹脂に長期的な光安定性を与えることができる。

### 試験例4

ポリ塩化ビニル100部、可塑剤（フタル酸ジオクチル）25部、安定剤（ステアリン酸カルシウム）0.1部からなる組成に対し、実施例2で得られた共重合体、参考例3で得られた共重合体をそれぞれ10重量%、20重量%の割合で溶解混合し、試験例1での成形条件に従って厚さ1mmのシートを作製した。このシートから強度測定試験片として3号ダンベルを打ち抜き、JIS K-6723に従って引張り試験を行なった。また、紫外線吸収剤未添加

表-1

	性 状	収率	平均分子量 (※3)	熱分解温度 (※4)	実質組成比 (※6)
実施例1 共重合体	白色粉末	94%	$4.2 \times 10^4$	285℃	22/78
実施例2 共重合体	白色粉末	92%	$3.5 \times 10^4$	280℃	27/73
実施例3 共重合体	薄黄色粉末	90%	$3.0 \times 10^4$	345℃	49/51
実施例4 共重合体	淡黄色粉末	91%	$2.8 \times 10^4$	340℃	68/32
参考例1 重合体	淡黄色粉末	88%	$3.4 \times 10^4$	345℃	-
参考例2 共重合体	淡黄色粉末	93%	$59.3 \times 10^4$	340℃	75/25
参考例3 共重合体	薄黄色粉末	90%	$3.7 \times 10^4$	275℃	26/74
比較例1 (※1)	-	-	-	235℃ (※5)	-
参考例2 (※2)	-	-	-	188℃ (※5)	-

※1：2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン  
 ※2：2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール  
 ※3：GPC測定  
 ※4：熱重量分析（昇温速度10℃/分、N<sub>2</sub>雰囲気下）  
 ※5：沸点  
 ※6：2-ヒドロキシベンゾフェノンモノマー/メタクリル酸メチル  
 UV分光分析からその重合体の290nmでの吸光度を得て、その値と  
 各2-ヒドロキシベンゾフェノン系モノマーのモル吸光係数から  
 ランバート=ベールの式より算出した値

表-2

	ポリ塩化ビニル			ポリスチレン			ポリカーボネート		
	成形条件	添加量	透明性	成形条件	添加量	透明性	成形条件	添加量	透明性
実施例1 共重合体	※1	5.0	○	※2	2.5	○	※3	2.5	○
実施例2 共重合体		3.0	○		1.5	○		1.5	○
実施例3 共重合体		2.0	○		1.0	○		1.0	○
実施例4 共重合体		1.4	○		0.7	○		0.7	○
参考例1 重合体		1.0	×~△		0.5	×~△		0.5	×~△
参考例2 共重合体		1.7	△		0.8	△		0.8	△
参考例3 共重合体		3.0	△		1.5	△		1.5	△

添加量は、重量%で示す。

透明性は、○：透明、△：半透明、×：不透明で示す。

※1：樹脂 100部、可塑剤（フタル酸ジオクチル）25部、安定剤（ステアリン酸カルシウム）0.1部からなる組成に対し、紫外線吸収剤を表記のように添加し、160℃/10分の熔融条件の下、プレート温度 200℃圧力 200kg/cm<sup>2</sup>にて圧縮成形

※2：270℃/2分の熔融条件の下、成形温度 250℃、射出圧力 500kg/cm<sup>2</sup>、金型温度80℃にて射出成形

※3：120℃/5時間の予備乾燥をし、270℃/2分の熔融条件の下、成形温度 270℃、射出圧力1000kg/cm<sup>2</sup>、金型温度80℃にて射出成形

表-3

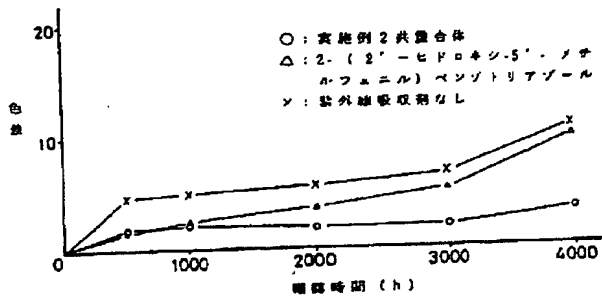
	低分子量UVA（※1）	
	実施例5 作製試験片	比較例4 作製試験片
ポリプロピレン	0	58
ポリ塩化ビニル	0	67
ポリ塩化ビニリデン	0	60
ポリカーボネート	0	—
ポリスチレン	0	—
ABS樹脂	0	—

※1：添加量に対する抽出された低分子量紫外線吸収剤の割合を重量%で示したもの

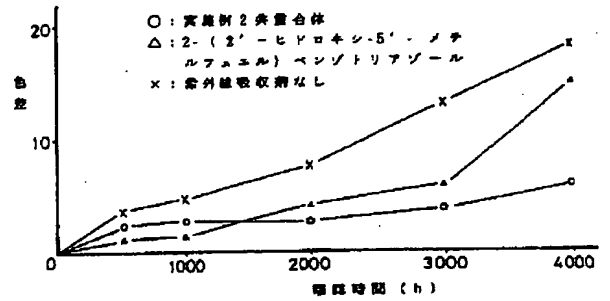
表-4

		ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	ポリ塩化ビニリデン
		クラック発生時間（目視）	黒色化時間（目視）	黒色化時間（目視）
紫外線吸収剤	実施例2 共重合体	1500時間まで変化なし	2000時間まで変化なし	2000時間まで変化なし
	なし	350時間	1100時間	1000時間
	※1	500時間	1300時間	1200時間
※1：2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール				

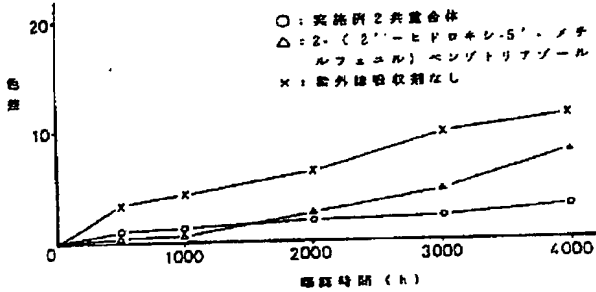
第1図



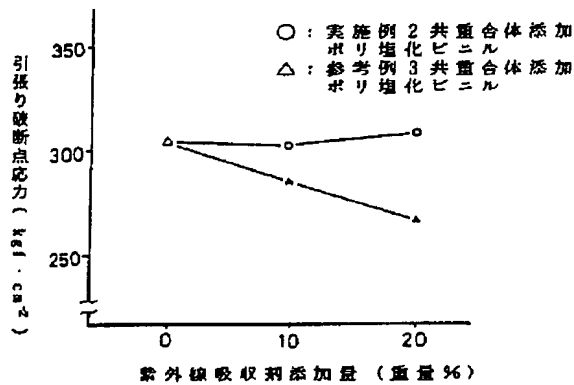
第3図



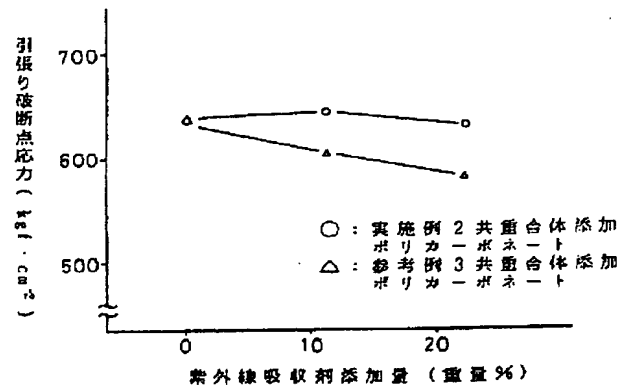
第2図



第4図



第5図



第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>

C 08 L 101/00

識別記号

L S Y

庁内整理番号

8016-4J

⑫発 明 者	山 野	孝 行	兵庫県小野市小田町1516番地の1	一方社油脂工業株式会 社内
⑫発 明 者	熊 谷	紳 一	兵庫県小野市小田町1516番地の1	一方社油脂工業株式会 社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**